

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287052

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.CI.

C08G 59/08

C08G 59/20

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 04-091148

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 10.04.1992

(72)Inventor : SAKATA HIROSHI

OGURA ICHIRO

MIYAZAWA MASASHI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPARATION OF EPOXY RESIN, AND SEMICONDUCTOR SEALING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition having low water absorption and low modulus in a high temperature region by adding a curing agent to an epoxy resin obtained by reacting an epihalohydrin with a reaction product of a mixture of α -naphthol with β -naphthol with an aldehyde.

CONSTITUTION: The title composition is one obtained by adding a curing agent to an epoxy resin obtained by reacting an epihalohydrin with a reaction product of a mixture of α -naphthol with β -naphthol in a molar ratio of 1/9-5/5 with an aldehyde. The total of the content of an epoxy resin of a dimer of a naphthalene skeleton and the content of an epoxy resin of a trimer of a naphthalene skeleton is at least 50wt.%, and the dimer and the trimer are present in a weight ratio of 30/70-80/20. This composition has low water absorption, low modulus in a high temperature region, excellent soldering-heat resistance when used as a semiconductor sealing material and excellent moldability, and can be highly filled with an inorganic filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287052

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/08	NHK	8416-4 J		
59/20	NHQ	8416-4 J		
H 01 L 23/29				
23/31				
	8617-4M		H 01 L 23/ 30	R
			審査請求 未請求 請求項の数 9(全 7 頁)	

(21)出願番号 特願平4-91148

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 坂田 浩
千葉県市原市辰巳台東4-4
(72)発明者 小椋 一郎
千葉県市原市辰巳台東4-4
(72)発明者 宮澤 賢史
千葉県市原市辰巳台東4-4
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂の製法及び半導体封止材料

(57)【要約】

【構成】 α -ナフトールと β -ナフトールを1/9~5/5(モル比率)で配合させた混合物とアルデヒド類を反応させて得られるポリナフトール類とエピハロヒドリンとを反応。その骨格中には、ナフタレン骨格の2量体と3量体が30/70~80/20(重量比)の割合で存在し、且つそれらの合計は全体に対して50%以上占めている。

【効果】 エポキシ樹脂組成物の吸水率が低く、かつ高温域での弾性率が低い。また、エポキシ樹脂自身の溶融粘度も低いので流動性、成形性に優れる他、無機充填剤を高充填できる。半導体封止材料としては実装時の耐ハンダクラック性に極めて優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との反応生成物に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 α -ナフトールと β -ナフトールの配合割合がモル比率で、 α -ナフトール/ β -ナフトール=1/9~5/5である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂中のナフタレン骨格の2量体のエポキシ樹脂(a1)とナフタレン骨格の3量体のエポキシ樹脂(a2)との合計が50重量%以上であつて、且つ(a1)と(a2)との組成比が重量比で(a1)/(a2)=30/70~80/20である請求項2記載の組成物。

【請求項4】 アルデヒド類がホルムアルデヒドである請求項1、2又は3記載の組成物。

【請求項5】 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との反応生成物に、エピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製法。

【請求項6】 α -ナフトールと β -ナフトールとの使用割合が、モル比率で α -ナフトール/ β -ナフトール=1/9~5/5である請求項6記載の製法。

【請求項7】 エポキシ樹脂中のナフタレン骨格の3量体のエポキシ樹脂(a1)とナフタレン骨格の2量体のエポキシ樹脂(a2)との合計が50重量%以上であつて、且つ(a1)と(a2)との組成比が重量比で(a1)/(a2)=30/70~80/20である請求項6記載の製法。

【請求項8】 アルデヒド類がホルムアルデヒドである請求項5、6又は7記載の製法。

【請求項9】 エポキシ樹脂と硬化剤とを必須成分とするエポキシ樹脂組成物を用いた半導体封止材において、該エポキシ樹脂組成物として請求項1~4の何れか1つに記載されたエポキシ樹脂組成物を用いることを特徴とする半導体封止材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な特に耐熱性、耐水性、高温域の機械物性及び流動性にすぐれたエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂の製法及びハンダ耐熱性に優れた半導体封止材料に関する。さらに詳しくは、積層品樹脂材料、電気絶縁材料、半導体封止材料、繊維強化複合材料、塗装材料、成型材料、接着材料などに極めて有用な耐熱性、耐水性、韌性が飛躍的に優れるエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂の製法及びハンダ耐熱性に優れた半導体封止材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂は、種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などの優れた硬化物となり、接

着剤、塗料、積層板、成型材料、注型材料等、幅広い分野に使用されている。

【0003】 現在、半導体封止材料にはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(以下「ECN」という)が広く使用されているが、ECNは吸水性が高く、かつ高温域の弾性率も高いため、ハンダ耐熱性が非常に悪く、プリント基盤への実装時にクラックが極めて生じ易いものであった。

【0004】 即ち、近年プリント基盤への実装方式が、ピン挿入型から表面実装型に移行しつつあるため、ハンダ耐熱性が悪く、実装時にクラックが発生することのないエポキシ樹脂が要求されている。この、クラック発生を防止するためには吸水率が低いことと高温域での弾性率が低いことが重要な要件となる。即ち、吸水率が高いと、実装時のハンダによる熱衝撃でその水分が膨張し、その膨張エネルギーによってクラックの発生につながる。また、高温域での弾性率が高いと、熱時水分の膨張エネルギーによってパッケージに応力が生じた際の、発生最大応力が大きくなり、やはりクラックの発生しやすくなる。

【0005】 そのため従来より新規なるエポキシ樹脂として、例えば特公昭62-20206号公報には α -ナフトールノボラックのエポキシ化物が開示されており、また β -ナフトールのメチレン基架橋による2量化物のエポキシ化物が報告されてい例もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記特公昭62-20206号公報記載の α -ナフトールノボラックのエポキシ化物は、吸水率もある程度低減されているものの未だ充分なものでなく、また、高温域での弾性率の高いものであった。そのため半導体封止材料としては依然としてハンダ耐熱性が悪く、実装時のクラックの発生を招くものであった。

【0007】 また、該 α -ナフトールノボラックのエポキシ化物は分子量が高く溶融粘度が非常に高いため、成形時の流動性が悪いものであった。従って、半導体封止材として成形性が悪く、かつ無機充填剤の高充填率化が困難なものであった。

【0008】 一方、前述の β -ナフトールのメチレン基架橋2量化物はエポキシ化反応中に、溶剤溶解性が劣ることを原因に、結晶化を起こし、製造上非常に困難なものであるのと同時に、エポキシ化物の融点が高いために、半導体封止材用途の溶融成形が極めて困難であった。

【0009】 本発明が解決しようとする課題は、吸水率が低く、かつ高温域での弾性率の低いエポキシ樹脂組成物、即ち半導体封止材料とした時のハンダ耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物、更にエポキシ樹脂の溶融粘度が低く、半導体封止剤として成形性に優れ、かつ無機充填剤の高充填が可能なエポキシ樹脂組成物及びそれを用い

た半導体封止材料を提供することにある。

【0010】

【問題を解決するための手段】本発明者等は銳意検討した結果、 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との反応生成物に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂を用いることにより上記課題が解決できることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との反応生成物に、エピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂と、硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物、 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との反応生成物に、エピハロヒドリンを反応させるエポキシ樹脂の製法、及びそれ用いた半導体封止材料に関するものである。

【0012】本発明で用いるエポキシ樹脂は、 α -ナフトールと β -ナフトールとアルデヒド類との縮合反応によって得られた2成分共縮合型樹脂と、エピハロヒドリンとを反応させる本発明の製法によって得られたエポキシ化物である。

【0013】そのようにして得られたエポキシ樹脂は、 α -ナフトール単独ノボラック樹脂のエポキシ化物と比較し、分子量分布が狭いため、溶融粘度が低く成形時の流動性に富む。またエポキシ化反応中の溶剤溶解性も優れ、製造時またはワニス状での結晶化等のトラブルも生じないものである。

【0014】以下に、本発明のエポキシ樹脂の製法及び本発明で用いるエポキシ樹脂を詳述する。本発明の製法においては、 α -ナフトール、 β -ナフトールの共縮比率により、溶融粘度、諸物性を任意に変えることが可能である。通常、 β -ナフトールの比率が高くなるにつれて、溶融粘度を低くなる傾向にあり、また、 α -ナフトールの比率が高くなるにつれて耐熱性が向上する傾向にある。

【0015】この α -ナフトールと β -ナフトールの配合割合は、特に限定されるものではないが、 α -ナフトールと β -ナフトールの配合割合がモル比で、 α -ナフトール/ β -ナフトール=10/90~50/50であることが、耐熱性と溶融粘度とのバランスに優れる上に、吸水率の低下効果、高温域での弾性率向上効果に優れる点から好ましく、またさらに好ましくは、14/86~35/65であることが、この効果が顕著になる点から好ましい。

【0016】本発明で用いるエポキシ樹脂の製法を、更に詳述する。まず α -ナフトールと β -ナフトールの前述の配合割合で、固形分が10~70%程度になるようにアルコール類あるいはケトン類の有機溶剤に溶解し、酸あるいは塩基触媒を加える。この触媒は特に限定されず、酸触媒及び塩基触媒の何れでも生成物はレゾール化することなくノボラック化するものである。

【0017】酸触媒としては塩酸、硫酸等が挙げ

られ、また塩基触媒としてはNaOH、KOH等のアルカリ金属水酸化物が挙げられる。使用量はナフトールの水酸基に対して0.01~0.2当量であることが好ましい。

【0018】その後、所定量のアルデヒド類を連続的乃至断続的に加えられる。アルデヒド類の使用量としては、 α -ナフトールと β -ナフトールとの合計100モルに対して、50~80モルとなる割合であり、中でも生成した原料フェノール樹脂の分子量分布が狭く、溶融粘度を著しく低く出来る点から、55~70モルとなる範囲の割合が好ましい。

【0019】また、アルデヒド類の種類はホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が挙げられるが、中でも反応性及び生産性に優れる点からホルムアルデヒドが好ましい。

【0020】反応温度は用いる溶剤によって異なるが、通常50~100°Cの範囲である。アルデヒド類を加えた後、温度を上記範囲に昇温し、その温度にて1~3時間程度攪拌する。攪拌後、有機溶剤を蒸留回収することにより、原料フェノール樹脂を得ることができる。

【0021】それをエポキシ化する方法は、公知の方法に則れば良く、例えれば原料水酸基に対して3~10当量のエピハロヒドリンを添加し溶解する。このエピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピヨードヒドリン、エピブロムヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリン等が挙げられ、これらに限定されるものではないが中でもエピクロロヒドリンが好ましい。

【0022】またその後水酸基に対して1.0~1.1当量の20%NaOHを50~80°Cの温度で3~5時間要して滴下する。滴下後その温度で30分程度攪拌を続けて、攪拌を停止後食塩水を棄却し、過剰のエピハロヒドリンを蒸留によって回収し粗樹脂を得る。これにMIBK或いはトルエンを加え、その溶液を水洗、脱水、濾過、最後の脱溶媒工程を経て褐色で固形状のエポキシ樹脂を得ることができる。

【0023】上述の様にして得られるエポキシ樹脂中の主成分は α -ナフトール或いは β -ナフトールにより形成されるナフタレン骨格がアルキレン基により結合された「2量体」或いは「3量体」ある。

【0024】ここで「2量体」の比率を高めれば溶融粘度が低下する傾向にあり、「3量体」の比率を高めれば耐熱性が向上する傾向にある。また同時に<「2量体」+「3量体」>合計の含有量が、大きいほど溶融粘度は低下し流動性に富む傾向にあり、かつ硬化物の諸物性のバランスに優れるものである。

【0025】この範囲は特に限定されるものでないが、<「2量体」/「3量体」>の比率が30/70~80/20(重量比率)であり、かつ<「2量体」+「3量

体」>合計の含有量が50%（重量比率）以上であるが、耐熱性と溶融粘度とのバランスに優れる上に、吸水率、高温域での弾性率も向上する点から好ましい。

【0026】また上述のエポキシ樹脂を使用した本発明の半導体封止材料は、半導体の表面実装時に発生するクラックを防止するに極めて優れている。これは前述の様に、高耐熱性、低溶融粘度、低吸水率、高温域低弾性率の条件を満たしていることによる。現在この用途で汎用で用いられているECN（同一溶融粘度）と比較すると、ガラス転移温度は10～20℃向上、吸水率は飽和時で30～50%低下、250℃での弾性率は60%程度も低下するものである。さらには熱衝撃性試験においてもECNに比較すると、卓越した耐クラック性を有している。

【0027】また本発明のエポキシ樹脂組成物は、必須成分である上述したエポキシ樹脂に加え、さらに公知慣用のエポキシ樹脂を併用しても構わない。この際に用いられるエポキシ樹脂としては、例えびスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】また本発明に用いられる硬化剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化剤として常用されている化合物はすべて使用することができ、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェノールFノボラック樹脂、フェノール類一ジシクロペンタジエン付加型樹脂、ジヒドロキシナフタレンノボラック樹脂等の芳香族炭化水素一ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの変性物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド、イミダゾール、BF3-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性硬化剤等が挙げられる。中でも半導体封止材用としては、上記芳香族炭化水素一ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0029】これらの硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂を硬化せしめる量であれば何れでもよく、特に限定されないが、好ましくは用いるエポキシ樹脂の1分子中に含まれるエポキシ基の数と、硬化剤中の活性水素の数が当量付近となる量である。

【0030】上掲された如き各化合物を硬化剤として用いる際は、硬化促進剤を適宜使用することができる。

【0031】硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩、リン系化合物等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0032】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて充填剤、着色剤などの公知慣用の各種添加剤を配合せしめることができ、またタール、ピッチ、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂なども併用することができる。

【0033】更に当該エポキシ樹脂は、それ単独で用いるだけでなく、既に公知の他のエポキシ樹脂と併用して用いることもできる。

【0034】一方、本発明の半導体封止材料は上記のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、好ましくは更に無機充填剤から構成される。無機充填剤は特に制限されるものではないが、例えび結晶性シリカ粉、溶融シリカ粉、アルミナ粉、タルク、石英ガラス粉、炭酸カルシウム粉、ガラス纖維などがあげられる。

【0035】また必要に応じて、着色剤、難燃剤、離型剤、またはカップリング剤などの公知慣用の各種の添加剤成分も適宜配合せしめることができる。

【0036】また、上述した本発明のエポキシ樹脂組成物は、そのエポキシ樹脂の溶剤溶解性に優れるために半導体封止材料としてのみならず、電気積層板用途でのワニスとしての使用も極めて有用である。

【0037】

【実施例】次に本発明を製造例、実施例およびその比較例により具体的に説明する。尚、例中において部は特に断りのない限りすべて重量部である。

【0038】製造例1

攪拌機、温度計、4つロフラスコに α -ナフトール58g(0.4モル)、 β -ナフトール230g(1.6モル)、MIBK288gを入れ、攪拌溶解する。すなわち α -ナフトール/ β -ナフトール=2/8の配合割合である。それに49%NaOH 8.2g(0.1モル)を添加後、41%ホルマリン95g(1.3モル)を50～100℃に昇温しながら滴下し、その後100℃で昇温して2時間攪拌した。次いで36%塩酸10.1g(0.1モル)を添加して中和した。その後150℃にてMIBKを蒸留回収し、褐色の固体樹脂を得た。

【0039】次いでこれにエピクロルヒドリン925g(10モル)添加溶解し、80℃で20%NaOH 44.0g(2.2モル)を3時間かけて攪拌しながら滴下し、さらに30分間攪拌を続けてその後静置した。下層の食塩水を棄却し、エピクロルヒドリンを150℃で蒸留回収した後、粗樹脂にMIBK500gを加え、さらに水150gを加え80℃にて水洗した。そして下層の水洗水を棄却した後、脱水、濾過を経てMIBKを150℃で脱溶剤して目的のエポキシ樹脂(A)381gを得た。

得た。この樹脂は褐色固体で、軟化点88°C、150°Cでの溶融粘度1.9ポイズ、エポキシ当量は236g/eqであった。またエポキシ化工程中に結晶化は全く認められなかつた。さらにはこの樹脂はGPCによると、ナフトール骨格の2量体は37%、3量体は33%含有されていた。すなわちそれらの比率は53/47、その合計の含有量は70%であった。

【0040】製造例2

α-ナフトールを43g(0.3モル)に、β-ナフトールを245g(1.7モル)に変更した以外は、製造例1と全く同様にして原料樹脂を得、次いでエポキシ化物(エポキシ樹脂(B))378gを得た。すなわちα-ナフトール/β-ナフトール=15/85の配合割合である。そのエポキシ樹脂(B)は褐色固体で、軟化点79°C、150°Cでの溶融粘度0.8ポイズ、エポキシ当量は231g/eqであった。またエポキシ化工程中に結晶化は全く認められなかつた。

【0041】さらにはこの樹脂はGPCによると、ナフトール骨格の2量体は51%、3量体は21%含有されていた。すなわちそれらの比率は71/29、その合計の含有量は72%(重量)であった。

【0042】製造例3

α-ナフトールを115g(0.8モル)に、β-ナフトールを173g(1.2モル)に変更した以外は、製造例1と全く同様にして原料樹脂を得、次いでそのエポキシ化物(エポキシ樹脂(C))379gを得た。すなわちα-ナフトール/β-ナフトール=4/6の配合割合である。そのエポキシ樹脂(C)は褐色固体で、軟化点93°C、150°Cでの溶融粘度2.9ポイズ、エポキシ当量は237g/eqであった。またエポキシ化工程中に結晶化は全く認められなかつた。

【0043】さらにはこの樹脂はGPCによると、ナフトール骨格の2量体は28%、3量体は38%含有されていた。すなわちそれらの比率は42/58、その合計の含有量は66%であった。

【0044】製造例4

49%NaOHを蔥酸1.5gに、また反応時間を5時間に、さらには塩酸による中和を行わなかつた以外は、製造例1と全く同様にして原料樹脂を得、次いでそのエポキシ化物(エポキシ樹脂(D))を381gを得た。そのエポキシ樹脂(D)は褐色固体で、軟化点89°C、150°Cでの溶融粘度2.0ポイズ、エポキシ当量は241g/eqであった。またエポキシ化工程中に結晶化は全く認められなかつた。

【0045】さらにはこの樹脂はGPCによると、ナフトール骨格の2量体は36%、3量体は30%含有されていた。すなわちそれらの比率は55/45、その合計の含有量は66%であった。

【0046】製造比較例1

ナフトール類を全量α-ナフトールに変更し、それを2

88g(2.0モル)、MIBK288gを入れ、攪拌溶解した。それに蔥酸1.5gを添加後、41%ホルマリン102g(1.4モル)を50~100°Cに昇温しながら滴下し、その後100°Cで昇温して5時間攪拌した。その後150°CにてMIBKを蒸留回収し、褐色の固体樹脂を得た。

【0047】これを製造例1と同様にエポキシ化し、目的のエポキシ樹脂(E)357gを得た。この樹脂は褐色固体で、軟化点108°C、150°Cでの溶融粘度27ポイズ、エポキシ当量は253g/eqであった。またエポキシ化工程中に結晶化は全く認められなかつた。さらにはこの樹脂はGPCによると、ナフトール骨格の2量体は4%、3量体は7%含有されていた。すなわちそれらの比率は36/64、その合計の含有量は11%であった。

【0048】製造比較例2

ナフトールを全量β-ナフトール288g(2.0モル)に、また生成した2量化物をロータリーエバポレーターでMIBKを回収した以外は、製造例1と全く同様にしてβ-ナフトールのメチレン基架橋2量体の結晶282gを得た。これを製造例1同様にエポキシ化しようと試みたが、反応中に結晶化を起こし、分液工程に進むことが不可能になりエポキシ化物を得ることを断念した。反応中に結晶化を起こし、分液工程に進むことが不可能になりエポキシ化物を得ることを断念した。

【0049】実施例1~4及び比較例1~2

まず樹脂単独の硬化物の試験片を作成するため、上記エポキシ樹脂(A)~(E)と、それに比較としてオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂EPICLON N-660(大日本インキ化学工業(株)製、軟化点63°C、エポキシ当量206)を加え、硬化剤としてバーカムTD-2131(大日本インキ化学工業(株)製、軟化点80°C、フェノールノボラック樹脂)を、さらには硬化促進剤としてトリフェニルfosfuinをそれぞれ用い、エポキシ樹脂のエポキシ基1個に対して硬化剤の水酸基が1個になる様に表に示す組成で配合して、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0050】これらのエポキシ樹脂組成物を100°Cで2時間、次いで160°Cで2時間、更に180°Cで2時間の条件で硬化せしめて試験片とし、JIS K-6911に準拠して、常温での曲げ強度、引張り強度、引張り伸び率および85°C・85%RH条件下での吸水率を測定した。加えDMAによってガラス転移温度および動的粘弹性率を測定した。結果を第1表に示した。

【0051】実施例5~8及び比較例3~4

第2表で表される配合に従つて調製した混合物を熱ローラにて100°C・8分間混練りし、その後粉碎したものを1200-1400Kg/cm²の圧力にてタブレットを作製し、それを用いてトランクスファー成形機にてプランジャー圧力80Kg/cm²、金型温度175°C、成形時間100秒の

条件下にて、評価用試験片を作成した。その後175°Cで8時間の後硬化を施した。それを用いて耐熱衝撃性試験を行った。この試験は、試験片を-50°C×30分～150°C×30分の熱サイクルを400回繰り返した。

第1表

その後のクラック発生率を調べた。試験片数は20個。この結果を同じく第2表に示す。

【0052】

【表1】

項目	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
エポキシ樹脂 (A) (部)	100					
エポキシ樹脂 (B) (部)		100				
エポキシ樹脂 (C) (部)			100			
エポキシ樹脂 (D) (部)				100		
エポキシ樹脂 (E) (部)					100	
EPICLON N-660 (部)						100
フェノールノボラック樹脂 (部)	44	45	43	43	41	50
トリフェニルオスフイン (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
150°C溶融粘度 (ps)	1.9	0.8	2.9	2.0	27	2.2
ガラス転移温度 (°C)	181	176	192	180	196	163
曲げ強度 (kg/mm²)	15	14	16	15	10	12
曲げ弾性率 (kg/mm²)	310	300	320	320	440	350
動的粘弹性率(250°C)(×10⁷ Pa)	1.9	1.5	2.0	1.7	4.2	5.1
引っ張り強度 (kg/mm²)	5	6	6	6	4	4
引っ張り伸び率 (%)	2.6	2.6	2.5	3.3	2.4	2.1
吸水率 (300hr) (%)	1.0	0.9	1.1	1.0	1.7	1.9

(第1表中、フェノールノボラック樹脂としては大日本インキ化学工業(株)「バーカム TD-2131」をそれぞれ表わす。)

【0053】

【表2】

第2表

項目	実施例				比較例	
	5	6	7	8	3	4
エポキシ樹脂 (A) (部)	100					
エポキシ樹脂 (B) (部)		100				
エポキシ樹脂 (C) (部)			100			
エポキシ樹脂 (D) (部)				100		
エポキシ樹脂 (E) (部)					100	
EPICLON N-660 (部)						100
TBBPAEP (部)	20	20	20	20	20	20
フェノールノボラック樹脂(2) (部)	44	45	43	43	41	50
トリフェニルfosfin (部)	1	1	1	1	1	1
溶融石英ガラス粉 (部)	400	400	400	400	400	400
カルバナワックス (部)	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック (部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
三酸化アンチモン (部)	10	10	10	10	10	10
クラック発生率 (%)	0	0	5	0	60	100

(第2表中、TBBPAEPは大日本インキ化学工業(株)製臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂「EPICLON 152」を、フェノールノボラック樹脂としては大日本インキ化学工業(株)「バーカム TD-2131」をそれぞれ表わす。)

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、吸水率が低く、かつ高温域での弾性率の低いエポキシ樹脂組成物、即ち半導体封止材料とした時のハンド耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物、更にエポキシ樹脂の溶融粘度が低く、半導体封止材料として成形性に優れ、かつ無機充填剤の高充填が

可能なエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂組成物、更にハンド耐熱性に優れた半導体封止材料を提供するができる。

【0055】特に本発明の半導体封止材料は、表面実装時の耐ハンドクラック性に極めて優れた性能を発揮し、実装に際しての信頼性が従来のエポキシ樹脂を用いたそれに比較し飛躍的な向上が認められる。

【0056】また本発明のエポキシ樹脂組成物は、その他の成型材料、注型材料、治工具用、電気積層材料、電気絶縁材料、塗料、土木・建築材料、接着剤、複合材料などの用途にも極めて有用である。